

有機物吸着によるPt単結晶電極の酸素還元反応の高活性化因子

千葉大院工

○星 永宏, 齋川慶一郎, 中村将志

Enhancement of the Oxygen Reduction Reaction on Single Crystal Electrodes of Pt

○Nagahiro Hoshi, Keiichiro Saikawa, Masashi Nakamura
Graduate School of Engineering, Chiba University, Japan

【Abstract】

Alkyl amines (Octylamine (OA)/alkyl amine with pyrene ring (PA)) enhance the activity for the ORR on Pt(111), whereas OA/PA deactivates the ORR on Pt(110) and Pt(100). However, factors of the activation and the deactivation by OA/PA have not been elucidated. DFT calculation predicts that change of adsorbed water structure enhances the ORR on stepped surfaces of Pt. In this paper, we have studied the adsorbed water structure on bare and OA/PA modified low index planes of Pt using infrared reflection absorption spectroscopy (IRAS). Band of ice-like water is found on all the surfaces after the modification of OA/PA. Cluster size of the ice-like structure on Pt(111) is smaller than those on Pt(100) and Pt(110).

【序】

燃料電池の空気極の反応である酸素還元反応 (ORR: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O$) の高活性化は、燃料電池の触媒である Pt 使用量を削減し、燃料電池を普及させるための最重要課題である。Pt ナノ微粒子表面をオクチルアミン(OA)とピレン環を持つアルキルアミン(PA) (Fig. 1) で修飾することにより、ORR 活性と耐久性が大幅に向上することが報告されている[1]。

我々は、(111)テラスと(111)ステップからなる Pt 高指数面を OA/PA = 9/1 (モル比)で修飾することにより、7 原子列以上の (111)テラスを持つ面で ORR 活性が増大することを明らかにした(Fig. 2) [2]。裸の Pt と比較したときの ORR 活性の増大率は六回対称の平坦なテラスから成る Pt(111)面が最大である。しかし、4 回対称のテラスで構成される Pt(100)面は平坦な構造を持つにもかかわらず、OA/PA 修飾によって ORR 活性は 1/5 に大きく低下する。裸の

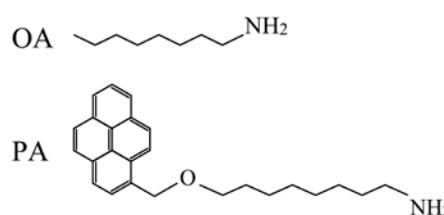


Fig. 1. Structure formulae of OA and PA

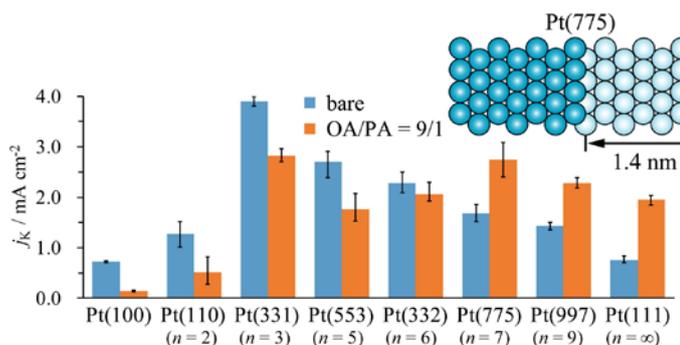


Fig. 2. Specific activity for the ORR on bare and OA/PA modified Pt single crystal electrodes [2]

Pt 基本指数面内で最大の ORR 活性を示す Pt(110)面の活性も OA/PA 修飾によって低下している。

裸の Pt 高指数面の研究により、(111)テラスエッジの存在で ORR 活性が増大することが明らかになっている[3]。DFT 計算により、(111)テラスエッジで吸着水の構造が変化することが ORR 活性増大の原因と予測されている[4]。疎水性の OA/PA の吸着による ORR 活性の増大も、水の構造変化に起因する可能性がある。そこで、本研究では Pt 基本指数面(Pt(111), Pt(100), Pt(110))を対象を絞り、赤外反射分光法(IRAS)を用いて OA/PA 吸着前後の水の構造を調べた。

【実験方法】

OA/PA の C-H, N-H 伸縮振動バンドの波数は水の O-H 伸縮振動バンドと近い。水由来の振動バンドをより低波数側にシフトさせるため、0.1 M HClO₄/D₂O 中で IRAS を測定した。参照スペクトル(R_R)を 0.1 V(RHE)で測定し、試料スペクトル(R_S)を 0.2 V(RHE)から 0.1 V 刻みで 1.2 V(RHE)まで測定して、 $Absorbance = -\log(R_S/R_R)$ により差スペクトルを得た。各スペクトルの積算回数は 64 回、分解能は 4 cm⁻¹ である。OA/PA はモル比 9/1 の割合で Pt 基本指数面に吸着させた。

【結果・考察】

OA/PA の C-H および N-H 伸縮振動のバンドは IRAS, SERS のどちらの手法でも観測されなかった。

裸の Pt 基本指数面上では、2680 cm⁻¹ に水素結合をしていない孤立水の O-D 伸縮振動バンドが上向きに、弱く水素結合した O-D 伸縮振動のバンドが 2590 cm⁻¹ に下向きに観測された。OA/PA 修飾後は、氷状の水に帰属されるバンドが Pt(111)上で 2380 cm⁻¹, Pt(100)で 2185 cm⁻¹, Pt(110)上では 2195 cm⁻¹ に出現した。Pt(111)上の氷状の水のバンド波数が、Pt(100), Pt(110)と比べて高波数なのは、Pt(111)上の氷状の水のクラスターサイズが、Pt(100)および Pt(110)上と比べて小さいことを示す(Fig. 3)。また、

Pt(100)と Pt(110)の氷状の水のバンド強度は Pt(111)よりも大きく、このことは Pt(100)および Pt(110)上に形成される氷状の水の層が厚いことを示唆する(Fig. 3)。

一般に、Pt 電極上の ORR 活性は Pt 酸化物(PtOH, PtO)によって阻害されるが、ボルタモグラムの Pt 酸化物生成電気量はどの面でも OA/PA 修飾後に低下しており、OA/PA による活性変化は Pt 酸化物の被覆率を使って説明できない。OA/PA 修飾によって Pt(111)上に生じるクラスターサイズの小さな氷状の水が ORR 活性を増大させる一方、クラスターサイズの大きな氷状の水は ORR を阻害すると考えられる。

【参考文献】

- [1] K. Miyabayashi, H. Nishihara, M. Miyake, *Langmuir* **30**, 2936 (2014).
- [2] K. Saikawa, M. Nakamura, N. Hoshi, *Electrochem. Commun.* **87**, 5 (2018).
- [3] N. Hoshi, M. Nakamura, A. Hitotsuyanagi, *Electrochim. Acta.* **112**, 899 (2013).
- [4] R. Jinnouchi, K. Kodama, Y. Morimoto, *J. Electroanal. Chem.* **716**, 31 (2014).

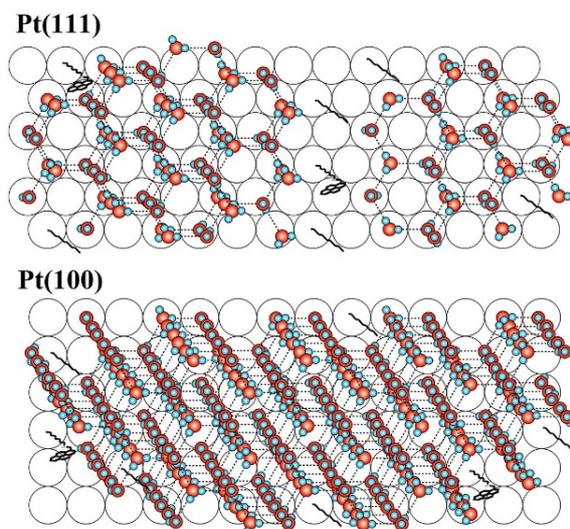


Fig. 3. Model of ice-like water structures on Pt(111) and Pt(100)